

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-339751

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 11-153486

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 01.06.1999

(72)Inventor : YAMADA KATSUYUKI

NAKAMURA YUKI

KENJO TATSUO

NODA EIJI

KATO HANAYO

## (54) PHASE-CHANGE TYPE OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To attain high speed recording characterized by low price, reduced environmental effect and high reliability by bringing a recrystallization upper limit linear velocity of a recording layer into a specified range.

**SOLUTION:** The recrystallization upper limit linear velocity of the recording layer is brought into a range of 5.0-10.0 m/s. This optical recording medium comprises a first dielectric layer 2, a recording layer 3, a second dielectric layer 4, a metal or alloy layer 5 and an overcoat layer 6 disposed on a substrate 1 having a guide groove. The substrate is prepared usually of glass, ceramic or resin. Among them, a resin substrate is favorable from the point of molding and cost performance. As examples of resin, polycarbonate resin, acrylic resin, epoxy resin, polystyrene resin, acrylonitrile-styrene copolymer resin, polyethylene resin, polypropylene resin, silicone resin, fluororesin, ABS resin and urethane resin can be named. Among them, the polycarbonate resin and the acrylic resin which are excellent in moldability, optical characteristics and cost performance are preferable.

印刷層	7
オーバーコート層	6
金属または合金層	5
第2誘電体層	4
記録層	3
第1誘電体層	2
基板	1
ハードコート層	8

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-024772

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.12.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-339751  
(P2000-339751A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000. 12. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2	G 1 1 B 7/24	5 2 2 A 2 H 1 1 1
	5 1 1		5 2 2 Z 5 D 0 2 9
	5 3 5		5 1 1
			5 3 5 G
			5 3 5 H
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-153486

(22) 出願日 平成11年6月1日 (1999. 6. 1)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 山田 勝幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 中村 有希

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

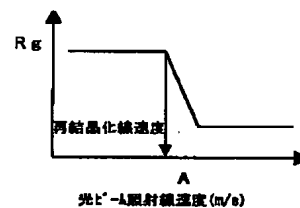
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変形光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 信頼性の高い4 X記録以上の高速記録が可能な相変形光記録媒体の提供。

【解決手段】 基板上に第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂の順に積層してなる光記録媒体において、この記録層の再結晶化上限線速度が5. 0~10. 0 m/sであることを特徴とする相変形光記録媒体。



Rg : 光ビーム照射後の「ダーク」反射率

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に第 1 誘電体層、記録層、第 2 誘電体層、金属又は合金層、UV 硬化樹脂の順に積層してなる光記録媒体において、この記録層の再結晶化上限線速度が  $5.0 \sim 10.0 \text{ m/s}$  であることを特徴とする相変化形光記録媒体。

【請求項 2】 記録層の構成元素が主に Ag、In、Sb、Te であり、それぞれの組成比  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  (原子%) が

$$0 < \alpha \leq 10$$

$$2 \leq \beta \leq 12$$

$$55 \leq \gamma \leq 70$$

$$22 \leq \delta \leq 32$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

であることを特徴とする請求項 1 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 3】 記録層に周期表の 3 B 族及び／又は 4 B 族及び／又は 5 B 族から選ばれた元素が添加されていることを特徴とする請求項 2 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 4】 記録層に添加する元素の組成比  $\theta$  が

$$0 < \theta \leq 5$$

であることを特徴とする請求項 3 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 5】 記録層に添加する元素が B、C、N、Si、Ge、Sn から選ばれていることを特徴とする請求項 3 および 4 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 6】 第 1 誘電体層が 2 層以上で構成されていることを特徴とする請求項 1 から 5 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 7】 金属又は合金層が 2 層以上で構成されていることを特徴とする請求項 1 から 6 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 8】 第 1 誘電体 (UL) と第 2 誘電体 (TL) の膜厚比  $TL/UL$  が  $0.4 \sim 0.6$  であることを特徴とする請求項 1 から 7 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 9】 未初期化部分及び／又は未初期化時の波長  $780 \text{ nm}$  の反射率が  $3 \sim 11\%$  であることを特徴とする請求項 1 から 8 に記載の相変化形光記録媒体。

【請求項 10】 CD4X 速度記録の消去パワー ( $P_{e4}$ ) と記録パワー ( $P_{w4}$ ) の比 ( $P_{e4}/P_{w4}$ ) よりも CD8X 速度記録の消去パワー ( $P_{e8}$ ) と記録パワー ( $P_{w8}$ ) の比 ( $P_{e8}/P_{w8}$ ) の方が小さいことを特徴とする請求項 1 から 9 に記載の相変化形光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光記録媒体、特に光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じ

させ、情報の記録・再生を行い、かつ、書き換えが可能である相変化形情報記録媒体に関し、光メモリー関連機器、特に書き換え可能なコンパクトディスク (CD-RW) に応用されるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電磁波、特にレーザービームの照射による記録、再生および消去可能な光メモリー媒体のひとつとして、結晶-非結晶相間あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化形記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。その代表的な例として、USP3530441 に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-As などのいわゆるカルコゲン系合金材料が挙げられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的に、Ge-Te 系に Au (特開昭 61-219692 号)、Sn および Au (特開昭 61-270190 号)、Pd (特開昭 62-19490 号) などを添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的に、Ge-Te-Se-Sb、Ge-Te-Sb の組成比を特定した材料 (特開昭 62-73438 号、特開昭 63-228433 号) の提案などもなされている。しかし、そのいずれもが相変化形書換可能な光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に、記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0003】 特開昭 63-251290 号では結晶状態が実質的に 3 元以上の多元化合物単層からなる記録層を具備した記録媒体が提案されている。ここで実質的に 3 元以上の多元化合物単層とは 3 元以上の化学量論組成を持った化合物 (例えば  $\text{In}_3\text{SbTe}_2$ ) を記録層中に 90 原子% 以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら、消去比が小さい、記録消去に要するレーザーパワーが未だ十分に低減されてはいないなどの欠点を有している。

【0004】 さらに、特開平 1-277338 号には  $(\text{Sb}_a\text{Te}_{1-a})_{1-y}\text{M}_y$  (ここで  $0.4 \leq a \leq 0.7$ 、 $y \leq 0.2$  であり、M は Ag、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。) で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本は  $\text{Sb}_3\text{Te}_2$  であり、Sb 過剰にすることにより、高速消去、繰り返し特性を向上させ、M の添加により高速消去を促

進させている。加えて、DC光による消去比も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去比は示されておらず（本発明者らの検討結果では消し残りが認められた）、記録感度も不十分である。

【0005】同様に、特開昭60-177446号では記録層に  $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_{1-y}\text{M}_y$  ( $0.55 \leq x \leq 0.80$ ,  $0 \leq y \leq 0.20$  であり、Mは、Au、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、Se、Biである。)なる合金を用い、また、特開昭63-228433号では記録層に  $\text{GeTe-SbTe-Sb}$  (過剰)なる合金を用いているが、いずれも感度、消去比等の特性を満足するものではなかった。

【0006】加えて、特開平4-163839号には記録薄膜を  $\text{Te-Ge-Sb}$  合金にNを含有させることによって形成し、特開平4-52188号には記録薄膜を  $\text{Te-Ge-Se}$  合金にこれら成分のうちの少なくとも一つが窒化物となっているものを含有させて形成し、特開平4-52189号には記録薄膜が  $\text{Te-Ge-Se}$  合金にNを吸着させることによって形成し、これら記録薄膜をそれぞれ設けた光記録媒体が記載されている。しかし、これらの光記録媒体でも十分な特性を有するものを得ることはできていない。

【0007】これまでみてきたように、光記録媒体においては、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0008】一方、近年CD (コンパクトディスク) の急速な普及にともない、一回だけの書き込みが可能な追記型コンパクトディスク (CD-R) が開発され、市場に普及されはじめた。しかし、CD-Rでは書き込み時に一度でも失敗すると修正不可能なためそのディスクは使用不能となってしまう廃棄せざるを得ない。したがって、その欠点を補える書き換え可能なコンパクトディスクの実用化が待望されていた。

【0009】研究開発された一つの例として、光磁気ディスクを利用した書き換え可能なコンパクトディスクがあるが、オーバーライトの困難さや、CD-ROM、CD-Rとの互換がとりにくい等といった欠点を有するため、原理的に互換確保に有利な相変化形光ディスクの実用化開発が活発化してきた。

【0010】相変化形光ディスクを用いた書き換え可能なコンパクトディスクの研究発表例としては、古谷

(他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 70 (1992)、神野 (他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 76 (1992)、川西 (他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 82 (1992)、T. Handa (et al) : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993)、米田 (他) : 第5回相変化記録研究会シンポジ

ウム講演予稿集, 9 (1993)、富永 (他) : 第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 5 (1993) のようなものがあるが、いずれも、CD-ROMやCD-Rとの互換性確保、記録消去性能、記録感度、書き換えの繰り返し可能回数、再生回数、保存安定性等、総合性能を十分満足させるものではなかった。それらの欠点は、主に記録材料の組成、構造に起因する消去比の低さによるところが大きかった。

【0011】これらの事情から消去比が大きく、高感度の記録、消去に適する相変化形記録材料の開発、さらには高性能で書き換え可能な相変化形コンパクトディスクが望まれていた。

【0012】本発明者等は、それらの欠点を解決する新材料として、 $\text{AgInSbTe}$  系記録材料を見出し提案してきた。その代表例としては、特開平4-78031号、特開平4-123551号、H. Iwasaki (et al) : Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 461、井手 (他) : 第3回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 102 (1991)、H. Iwasaki (et al) : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 5241 等が挙げられる。また、1998年には、書き換え可能なコンパクトディスク (CD-RW) の規格として、オレンジブックパートIII (Ver 2. 0) が発行された。

【0013】オレンジブックパートIII (Ver 2. 0) は、1X/2X/4X線速度記録 (1. 2~4. 8 m/s) のCD-RWに対する規格であるが、このような低線速度の記録では、記録時間が長くかかってしまい、より高速記録の書き換え可能なコンパクトディスクが望まれた。また、CD-RWディスクは、CD-Rディスクに比べ、高価で利用しづらいといった問題があり、より低価格で生産できることが望まれている。さらに、近年、環境に対する負荷を小さくするために、資源の有効活用が望まれている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】これらの開示技術により、 $\text{AgInSbTe}$  を記録層とすることによって、極めて優れた性能を有する1X/2X/4X記録CD-RWディスクを獲得できることは既に明かであったが、より高速記録可能なCD-RWディスクを完成させるためには、さらなる改良が望まれていた。したがって、本発明の目的は、より低価格、かつ環境への負荷の小さい、信頼性の高い4X記録以上の高速記録可能なCD-RWディスクを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは相変化形光記録媒体の改善に鋭意研究を重ねた結果、前記目的に合致する相変化形光記録媒体を見出した。

【0016】すなわち、本発明によれば、(1) 基板上

10

20

30

40

50

に第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂の順に積層してなる光記録媒体において、この記録層の再結晶化上限線速度が $5.0 \sim 10.0 \text{ m/s}$ であることを特徴とする相変化形光記録媒体、

(2) 記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Teであり、それぞれの組成比 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  (原子%)が $0 < \alpha \leq 10$

$2 \leq \beta \leq 12$

$55 \leq \gamma \leq 70$

$22 \leq \delta \leq 32$

$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$

であることを特徴とする(1)に記載の相変化形光記録媒体、(3) 記録層に周期表の3B族及び/又は4B族及び/又は5B族から選ばれた元素が添加されていることを特徴とする(2)に記載の相変化形光記録媒体、

(4) 記録層に添加する元素の組成比 $\theta$ が

$0 < \theta \leq 5$

であることを特徴とする(3)に記載の相変化形光記録媒体、(5) 記録層に添加する元素がB、C、N、Si、Ge、Snから選ばれていることを特徴とする

(3)および(4)に記載の相変化形光記録媒体、

(6) 第1誘電体層が2層以上で構成されていることを特徴とする(1)から(5)に記載の相変化形光記録媒体、(7) 金属又は合金層が2層以上で構成されていることを特徴とする(1)から(6)に記載の相変化形光記録媒体、(8) 第1誘電体(UL)と第2誘電体(TL)の膜厚比 $TL/UL$ が $0.4 \sim 0.6$ であることを特徴とする(1)から(7)に記載の相変化形光記録媒体、(9) 未初期化部分及び/又は未初期化時の波長 $780 \text{ nm}$ の反射率が $3 \sim 11\%$ であることを特徴とする

(1)から(8)に記載の相変化形光記録媒体、(10) CD4X速度記録の消去パワー( $Pe4$ )と記録パワー( $Pw4$ )の比( $Pe4/Pw4$ )よりもCD8X速度記録の消去パワー( $Pe8$ )と記録パワー( $Pw8$ )の比( $Pe8/Pw8$ )の方が小さいことを特徴とする(1)から(9)に記載の相変化形光記録媒体、が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の形態を図1に示す。基本的な構成は、案内溝を有する基板1上に第1誘電体層2、記録層3、第2誘電体層4、金属または合金層5、オーバーコート層6を有する。さらに好ましくは、オーバーコート層上に印刷層7、基板鏡面にハードコート層8を有する。

【0018】基板の材料は通常ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成型性、コストの点で好適である。樹脂の例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系

樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられるが、成型性、光学特性、コストの点で優れるポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。基板の厚さは特に制限されるものではないが、 $1.2 \text{ mm}$ 、 $0.6 \text{ mm}$ が好適である。ただし、本発明の相変化形光記録媒体を書き換え可能なコンパクトディスク(CD-RW)に応用する場合には、以下のような特定の条件が付与されることが望ましい。その条件は、使用する基板に形成される案内溝(グループ)の幅が $0.25 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 、好適には $0.30 \sim 0.60 \mu\text{m}$ 、その案内溝の深さが $150 \sim 550 \text{ \AA}$ 、好適には $200 \sim 450 \text{ \AA}$ となっていることである。

【0019】本発明の第一の目的である4X速度( $4.8 \text{ m/s}$ )以上の記録を可能とするためには、4X速度以上で、記録層が熔融非晶質化、および非晶質の結晶化がバランスよく実現しなければならない。従来の低線速度記録に比べ、高速で結晶化しなければならない。そのためには、この記録層の再結晶化上限線速度が $5.0 \sim 10.0 \text{ m/s}$ であることが要求される。この再結晶化上限線速度とは、本発明者らが考案した相変化形光記録媒体の特性であり、記録線速度によって、再結晶化上限線速度を制御することが有効であることを見出したものである。再結晶化上限速度の評価方法は、種々の線速度で、 $10 \sim 14 \text{ mW}$ の波長 $780 \text{ nm}$ 、NA0.5の半導体レーザーDC光をトラッキングした相変化形光記録媒体に照射し、その部分のグループ反射率およびランド反射率を測定することによって得られる。その典型的なグラフを下に示す。下図の場合、A点が再結晶化線速度となる。本発明では、このAが、 $5.0 \sim 10.0 \text{ m/s}$ となる。このように、相変化形光記録媒体の再結晶化線速度を $5.0 \sim 10.0 \text{ m/s}$ に制御することで、4X速度以上での記録、消去が可能となる。

【0020】再結晶化線速度は、記録層の組成、記録層の添加物濃度、記録層の膜厚、に主に影響される。また、第1誘電体、第2誘電体、反射放熱層の熱伝導率にも影響される。さらに、製膜時の基板温度やスパッタ条件にも影響される。我々は、この再結晶化線速度をこれら種々のパラメータを鋭意検討分析することでその要因を明らかにした。その結果、種々パラメータが変動しても再結晶化線速度さえ管理すれば、所望の記録線速度での記録消去が可能であることを見出し、本発明に至った。このように、いくつかのパラメータを組み合わせ、再結晶化線速度を $5.0 \sim 10.0 \text{ m/s}$ とすることで、4X以上の記録線速度、特に $4.8 \sim 11.2 \text{ m/s}$ で記録、消去可能となる。しかし、相変化形光記録媒体に要求される品質は、単に、記録消去できるだけでなく、信号の再生安定性や信号の寿命も同時に要求される。これらを総合的に満足し、かつ再結晶化線速度を $5.0 \sim 10.0 \text{ m/s}$ とするためには、少なくとも記

10

20

30

40

50

録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Teであり、それぞれの組成比 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ （原子％）が

$$0 < \alpha \leq 10$$

$$2 \leq \beta \leq 12$$

$$55 \leq \gamma \leq 70$$

$$22 \leq \delta \leq 32$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

である必要があった。Agが10at％以上、Inが12at％以上、Sbが70at％以上では、信号の再生安定性や信号の寿命が不十分であった。Teの含有量は再結晶化線速度に大きく影響するため、記録層厚や他の層の熱伝導率によって制御したとしても少なくとも22at％以上32at％以下である必要があった。

【0021】信号の再生安定性や信号の寿命を向上させる方法として、記録層に周期表の3B族及び／又は4B族及び／又は5B族から選ばれた元素を添加することが効果的であった。信号の再生劣化や信号の寿命低下は、非晶質マークが結晶化することが原因であった。非晶質マークの結晶化を抑制するためには、周期表の3B族及び／又は4B族及び／又は5B族から選ばれた元素を記録層に添加することが効果的であった。このメカニズムは明確ではないが、これら添加元素は、AgInSbTeの空間的隙間に入ったり、化学結合を形成することで、非晶質マークの結晶化を抑制すると考えられている。よって、原始半径が小さかったり、AgInSbTeとの化学結合力が大きかったり、化学結合手が多い元素が効果的である。特に、B、C、N、Si、Ge、Snが効果的である。これら添加元素の量は、記録層の5at％以下が効果的である。5at％以上では、AgInSbTe記録層の本来有する記録消去特性に影響を与えてしまい、消し残りの原因となってしまう。

【0022】記録層への元素の添加は、スパッタリングターゲットに添加しておくか、Nなどはスパッタガスに窒素ガス添加することにより記録層へのNの導入を可能にする。混合ガスは所望のモル比であらかじめ混合したガスを用いても、チャンパー導入時に所望のモル比になるように流量をそれぞれ調整してもよい。

【0023】記録膜中のNの化学結合状態としては、Ag、In、Sb、Teのいずれか一種以上と結合していることが望ましいが、特に、Teに結合した状態、具体的には、Te-N、Sb-Te-Nといった化学結合が存在した時に、O/Wの繰り返し回数の向上に、より効果が大きい。そのような化学結合状態の分析手段としては、FT-IRやXPS等の分光分析法が有効である。例えば、FT-IRでは、Te-Nによる吸収帯は500～600 $\text{cm}^{-1}$ 付近にそのピークをもち、Sb-Te-Nは、600～650 $\text{cm}^{-1}$ 付近にそのピークが出現する。

【0024】本発明においては、記録層の組成は記録膜を発光分析法により測定して得られる値を用いたが、そ

の他にもX線マイクロアナリシス、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光、蛍光X線等の分光法が考えられる。その場合は、発光分光法で得られる値との比較検討をする必要がある。また、一般に発光分析法の場合、測定値のおよそ $\pm 5\%$ は分析誤差と考えられる。2次イオン質量分析法などの質量分析も有効である。

【0025】記録層に含まれる物質の観測はX線回折または電子線回折が適している。すなわち、結晶状態の判定として、電子線回折像でスポット状乃至及び／又はデバイリング状のパターンが観測される場合には結晶状態、リング状のパターン乃至ハローパターンが観測される場合には非結晶（アモルファス）状態とする。結晶子径はX線回折ピークの半値幅からシェラーの式を用いて求めることができる。さらに、記録層中の化学結合状態、例えば酸化物、窒化物等の分析には、FT-IR、XPS等の分析手法が有効である。

【0026】記録層の膜厚としては10～50nm、好適には12～30nmとするのがよい。さらに、ジッター等の初期特性、オーバーライト特性、量産効率を考慮すると、好適には14～25nmとするのがよい。10nmより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割を果たさなくなる。また、50nmより厚いと高速で均一な相変化がおこりにくくなる。このような記録層は、各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。なかでも、スパッタリング法が量産性、膜質等に優れている。

【0027】第1誘電体層および第2誘電体層の材料としては、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>などの金属酸化物、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、TiN、BN、ZrNなどの窒化物、ZnS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>S<sub>5</sub>などの硫化物、SiC、TaC、B<sub>4</sub>C、WC、TiC、ZrCなどの炭化物やダイヤモンド状カーボン、あるいはそれらの混合物が挙げられる。これらの材料は、単体で保護層とすることもできるが、互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでもよい、必要に応じて、誘電体層を多層化することもできる。ただし、第1誘電体層および第2誘電体層の融点は記録層よりも高いことが必要である。このような第1誘電体層および第2誘電体層の材料としては、各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。なかでも、スパッタリング法が量産性、膜質等に優れている。

【0028】第1誘電体層の膜厚は、DVD（デジタルビデオディスク）の再生波長である650nmの反射率に大きく影響する。780nmと650nmの再生波長でCD-RWディスクの規格である反射率0.15～

0.25を満足するためには、第1誘電体層を65~130nmとすることが要求される。

【0029】第2誘電体層の膜厚としては、15~45nm、好適には20~40nmとするのがよい。15nmより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなる。また、感度の低下を生じる。一方、45nmより厚くなると、界面剥離を生じやすくなり、繰り返し記録性能も低下する。

【0030】一方、近年、CD-RWディスクの低価格化が要求されている。CD-RWディスクの低価格化をディスクの設計という観点からは、各層の膜厚をより薄くし、かつスパッタターゲットを有効に使い、各層のターゲット交換サイクルをあわせることが有効と考えられている。現在、汎用的なCD-RWディスクの製膜装置は、6チャンバーで構成されており、より生産効率を上げると、第1誘電体層2チャンバー、記録層1チャンバー、第2誘電体層1チャンバー、合金又は金属層2チャンバーという枚葉型スパッタ装置が最適と考えられている。つまり、第1誘電体層と合金または金属層は、2層とすることが効果的となる。しかも、最も生産効率をあげるためには、各層のターゲット材料を同一時期に交換することが望まれている。そのためには、少なくとも、第1誘電体層と第2誘電体層のターゲットを同一時期に交換しなければならない。その結果として、上記の6チャンバー構成のスパッタ装置では、第1誘電体層(U<sub>L</sub>)と第2誘電体層(T<sub>L</sub>)の比T<sub>L</sub>/U<sub>L</sub>が、0.5近傍であることが望ましい。しかしながら、種々相変形状光非記録媒体の特性を調整しなければならない。よって、第1誘電体層と第2誘電体層のターゲット交換サイクルをあわせて、かつターゲットを有効利用するためには、少なくとも第1誘電体(U<sub>L</sub>)と第2誘電体(T<sub>L</sub>)の膜厚比T<sub>L</sub>/U<sub>L</sub>が0.4~0.6であることが望まれる。さらに、低価格化を図るためには、各層の薄膜化が望まれる。現状の相変形状光記録媒体では、一般に第1誘電体層と合金または金属層が他の層に比べ厚い。よって、第1誘電体層と合金または金属層をより薄くすることが低価格化を図る方法のひとつとなる。

【0031】第1誘電体層は、ZnSSiO<sub>2</sub>(20mol%)が、その総合的な品質が良好であることから汎用的に使われている。しかし、ZnSSiO<sub>2</sub>(20mol%)を用いた第1誘電体層をより薄くした場合、特に、65nm以下にした場合、DVDの再生波長での信号が十分でなくなる。光学的には、より屈折率の大きな層、たとえばZnSにすることで、DVDの再生波長でも信号が得られ、かつ第1誘電体層を薄くできる。しかし、第1誘電体層と基板あるいはAgInSbTe層との界面で、オーバーライトによる剥離や原子の拡散が生じる。本発明では、そのような不具合を低減し、より薄い第1誘電体層でDVD再生波長の信号も十分取れるようにするために、第1誘電体層を高屈折率層と低屈折率

層の2層構造としている。界面剥離を重視すれば、基板と記録層の界面は、従来のZnSSiO<sub>2</sub>(20mol%)とし、中央をZnSとすることも可能である。スパッタ膜構成としては、基板/ZnSSiO<sub>2</sub>(20mol%)/ZnS(高屈折率層)/ZnSSiO<sub>2</sub>(20mol%)/記録層/第2誘電体層/合金または金属層となる。しかし、望ましくは、第1誘電体層が2チャンバーで製膜されることを考えると、基板/ZnSSiO<sub>2</sub>(20mol%)/ZnS(高屈折率層)/記録層/第2誘電体層/合金または金属層、あるいは基板/ZnS(高屈折率層)/ZnSSiO<sub>2</sub>(20mol%)/記録層/第2誘電体層/合金または金属層が望ましい。

【0032】合金または金属層としては、Al、Au、Ag、Cu、Taなどの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。また添加元素としては、Cr、Ti、Si、Cu、Ag、Pd、Taなどが使用される。このような反射放熱層は、各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。合金または金属層の膜厚としては、70~200nm、好適には100~160nmとするのがよい。

【0033】次に、低価格化のために合金または金属層を薄くするためには、より熱伝導率の大きな材料を採用することが望ましい。例えば、金や銀およびその合金が好適である。しかし、金は高価であり、低価格化には不向きである。一方、銀または銀合金はスパッタ収率も大きくハイタクト化に有効である。しかし、第2誘電体層に硫黄がある場合には、銀と化学反応してしまうことから、銀と記録層の界面にもう一層の合金あるいは金属層を設けて2層とすることが有効である。

【0034】合金または金属層の上には、その酸化防止としてオーバーコート層を有することが望ましい。オーバーコート層としては、スピコートで作製した紫外線硬化樹脂が一般的である。その厚さは5~15μmが適当である。5μm以下では、オーバーコート層上に印刷層を設ける場合、エラーの増大が認められることがある。一方、15μm以上の厚さでは、内部応力が大きくなってしまい、ディスクの機械特性に大きく影響してしまう。

【0035】ハードコート層としては、スピコートで作製した紫外線硬化樹脂が一般的である。その厚さは、2~6μmが適当である。2μm以下では、十分な耐擦傷性が得られない。6μm以上の厚さでは内部応力が大きくなってしまい、ディスクの機械特性に大きく影響してしまう。その硬度は、布でこすっても大きな傷がつかない鉛筆硬度であるH以上とする必要がある。必要に応じて、導電性の材料を混入させ、帯電防止を図り、埃等の付着を防止することも効果的である。これらスパッタ膜やオーバーコート層やハードコート層の膜厚は、ディ



スクの機械特性、特にそれに影響することから、最終製品の状態で、 $\pm 80 \mu\text{m}$ 以内となるように設計することが望ましい。

【0036】本発明の情報記録媒体の初期化、記録、再生、消去に用いる電磁波としては、レーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々のものが採用可能である。中でも小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。初期化では、大口径のLD光を照射するが、初期化前のディスク反射率3%以下では、フォーカスができず、初期化ができない。一方、初期化前の反射率が11%以上では、相変化形光記録媒体の信号振幅が十分にとれなかったり、初期化パワーが高くなってしまい、初期化LDの寿命が低下してしまう。

【0037】本発明の相変化形光記録媒体は、再結晶化上限線速度が5.0~10.0m/sであることから、CD8X速度の9.6~11.2m/sでは、消去パワーが大きいと部分的に記録層が熔融し、非晶質化を生じる。よって、CD8X速度以上で、消去パワーマージンを確保するためには、CD4X速度記録の消去パワー（Pe4）と記録パワー（Pw4）の比（Pe4/Pw4）よりもCD8X速度記録の消去パワー（Pe8）と記録パワー（Pw8）の比（Pe8/Pw8）の方が小さいことが望ましい。

【0038】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

実施例1~8

幅0.5 $\mu\text{m}$ 、深さ35nmのグループを有する1.2mm厚のポリカーボネート基板に、以下の実施例1~8\*30

【表1】

\*に示す第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、合金または金属層を枚葉形スパッタ装置によって、7秒タクトで連続製膜し、次いで、紫外線硬化樹脂のスピンコートによるハードコート、オーバーコートを形成し、相変化形光記録媒体を作製した。第1誘電体および第2誘電体層は、 $\text{ZnSSiO}_2$ を用いた。反射層は、アルミニウム合金を用いた。ついで、大口径のLDを有する初期化装置によって、ディスクの記録層の結晶化処理を行った。このようにして得た相変化形光記録媒体の再結晶化上限線速度の評価は、波長780nm、NA0.5のピックアップを搭載したテスターを用いて、13mWのDC光照射で行った。実施例1~8の相変化形光記録媒体の再結晶化上限線速度、初期化前の反射率、4X速度（4.8m/s）記録および8X速度（9.6m/s）記録の最適記録パワーでのオーバーライト1000回後の1X速度再生のジッターと保存推定寿命を下表に示した。記録方法は、オレンジブックIII Ver1.0に準じた。CD4X速度記録の消去パワー（Pe4）と記録パワー（Pw4）の比（Pe4/Pw4）を0.5とし、CD8X速度記録の消去パワー（Pe8）と記録パワー（Pw8）の比（Pe8/Pw8）も0.5とした。いずれの相変化形光記録媒体も、4Xおよび8Xのいずれの記録線速度でもオーバーライト後のジッターは35ns以下とオレンジブック規格を満足した。又、推定寿命も20年以上であった。一方、比較例1では、その再結晶化上限線速度が4.1m/sと小さく、4X速度記録のオーバーライト特性は十分でなかった。8X速度記録にいたっては、測定が可能な信号が得られなかった。

【0039】

【表1】

実施例	第1誘電体厚 (nm)	記録層厚 (nm)	記録層組成 (at%)				記録層添加元素種	記録層添加元素at%	第2誘電体厚 (nm)	合金又は金属層厚 (nm)	初期化前反射率 (%)	再結晶化線速 (ns)	4X	8X	寿命 (年)
			Ag	In	Sb	Te							3TJL (ns) 1)	3TJL (ns) 2)	
1	85	20	3	7	60	30	なし	0	30	150	4.5	5.2	29	34	100
2	66	16	1	8	60	30	なし	0	27	130	4.0	6.1	32	34	100
3	55	15	4	3	68	25	なし	0	27	125	4.0	7.4	30	30	20
4	50	15	3	8	62	27	なし	0	25	140	4.3	7.4	30	30	80
5	55	16	10	12	56	22	なし	0	27	125	4.0	8.8	34	31	40
6	50	15	0.5	8	64	27	Ge	0.5	25	120	4.8	8.2	32	31	90
7	110	15	0.5	8	63	27	N	1.5	31	150	4.0	7.4	30	30	90
8	90	19	1	8	63	24	C	4.0	31	150	3.8	9.9	35	30	70
比較例1	90	19	5	5	60	30	なし	0	30	150	4.7	4.1	38	測定不可	70

【0040】実施例9

基板上に $\text{ZnSSiO}_2$ （20mol%）を20nm形成し、その上に $\text{ZnSSiO}_2$ （10mol%）を形成

した2層からなる第1誘電体層を設けた以外は、実施例4と同様に相変化形光記録媒体を作製し、同様の評価を実施した。その結果、再結晶化上限線速度は、7.7m

／sであり、オーバーライト特性も同等であった。一方、DVD波長650nmでの再生信号は、反射率が増大し、信号振幅も増大した。

#### 【0041】実施例10

第2誘電体層上に、Al合金を20nm形成し、その上に銀を50nm形成した以外は、実施例8と同様に相変化形光記録媒体を作製し、同様の評価を実施した。その結果、再結晶化上限線速度は7.7m/sであり、オーバーライト特性も同等であった。また、DVD波長650nmでの再生信号は、反射率および信号振幅も十分であつた。さらに、合金または金属層がより薄くなり、スパッタレートも大きくなり、6秒タクトで連続製膜が可能となり、低価格化が実現できた。

#### 【0042】実施例11

実施例1から4の相変化形光記録媒体を用いて、CD4X速度記録の消去パワー(Pe4)と記録パワー(Pw4)の比(Pe4/Pw4)を0.5とし、CD8X速度記録の消去パワー(Pe8)と記録パワー(Pw8)の比(Pe8/Pw8)を0.46として同様の記録消去特性を評価した。その結果、いずれのサンプルもCD8X速度記録のオーバーライト後のジッターが低減された。

#### 【0043】

【発明の効果】以下に、本発明の効果を請求項ごとに示す。

(1) 記録層の再結晶化上限線速度が5.0~10.0m/sとすることで、CD線速8X(9.6~11.2m/s)で記録消去可能となる相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(2) 記録層組成を請求項2とすることで、再結晶化上限線速度を容易に5.0~10.0m/sに制御された相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(3) 記録層組成を請求項3とすることで、CD線速8X(9.6~11.2m/s)で記録消去可能となるばかりでなく、オーバーライト性能、保存寿命、再生光安定性が向上した相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(4) 記録層の添加元素を0~5原子%とすることで、CD線速8X(9.6~11.2m/s)で記録消去特性、オーバーライト性能、保存寿命、再生光安定性がバランスよく機能する相変化形光記録媒体を獲得すること

ができる。

(5) 記録層組成を請求項5とすることで、CD線速8X(9.6~11.2m/s)で記録消去特性、オーバーライト性能、保存寿命、再生光安定性がよりバランスよく効果的に機能する相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(6) 第1誘電体層が2層以上で形成されることで、第1誘電体層と基板および記録層との界面の密着力を維持したまま、より薄く、かつDVD波長での再生信号も十分に得られる相変化形光記録媒体を獲得することができる。また、第1誘電体層がより薄くなることから、よりハイトで生産が可能となり、より安価な相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(7) 合金または金属層が2層以上で形成されることで、合金または金属層がより薄くかつ記録層との界面反応を抑制できる相変化形光記録媒体を獲得することができる。また、合金または金属層がより薄くなることから、よりハイトで生産が可能となり、より安価な相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(8) 第1誘電体(UL)と第2誘電体(TL)の膜厚比TL/ULが0.4~0.6であることで、ディスク生産時の第1誘電体層と第2誘電体層のスパッタターゲット交換を同一時期に実施できるようになり、より資源を有効利用できる相変化形光記録媒体を獲得できる。また、スパッタターゲット交換を同一時期に実施できることから、スパッタ装置の稼働率も向上し、より安価な相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(9) 未初期化部分及び／又は未初期化時の波長780nmの反射率が3~11%であることから、現在汎用的に用いられている大口径LDによる初期化が可能である相変化形光記録媒体を獲得することができる。

(10) CD4X速度記録の消去パワー(Pe4)と記録パワー(Pw4)の比(Pe4/Pw4)よりもCD8X速度記録の消去パワー(Pe8)と記録パワー(Pw8)の比(Pe8/Pw8)の方が小さいことで、高線速度での消し残りが低減され、高線速度記録でのオーバーライト性能が向上した相変化形光記録媒体を獲得することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

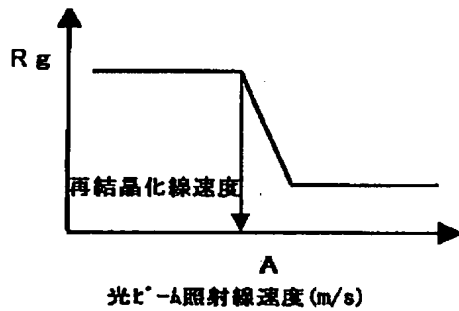
【図1】本発明の相変化形光記録媒体の構成説明図。

【図2】再結晶化線速度の説明図。

【図 1】

印刷層	7
オーバーコート層	6
金属または合金層	5
第2誘電体層	4
記録層	3
第1誘電体層	2
基板	1
ハードコート層	8

【図 2】



Rg : 光ビーム照射後のゲル反射率

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G 1 1 B 7/24

B 4 1 M 5/26

識別記号

5 3 8

F I

G 1 1 B 7/24

B 4 1 M 5/26

テーマコード (参考)

5 3 8 B

X

(72) 発明者 見上 竜雄

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 加藤 華代

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 野田 英治

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

F ターム (参考) 2H111 EA04 EA12 EA21 EA23 EA36

EA37 EA43 EA44 FA01 FA12

FA14 FA21 FA30 FB04 FB05

FB06 FB08 FB09 FB12 FB17

FB20 FB21 FB30

5D029 JA01 JB45 JC20 LB01 LB02

LB07 LB11